ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 OCTOBRE 1926.

PRÉSIDENCE DE M. CHARLES LALLEMAND.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **St. Minovici**, professeur de Chimie à l'Université de Bucarest, qui assiste à la séance.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le chlorure de pyrosulfuryle.* Note [1] de MM. **V. Grignard** et **P. Muret**.

En vue d'étudier la réaction de l'oxyde de méthyle sur le chlorure de pyrosulfuryle, découverte antérieurement par l'un de nous [2], nous avons dû nous préoccuper, tout d'abord, d'obtenir le second de ces réactifs à l'état de pureté.

Bien que ce corps, en effet, ait été étudié par un assez grand nombre de chimistes (Roose, Rosenstiehl, Michaëlis, Ogier, Heumann, Billitz et Köchlin, Konovalof, Besson), les données sont très disparates : le point d'ébullition, sous la pression ordinaire, varie de 141° (Ogier) à 153° (Konovalof), et l'accord n'est pas meilleur en ce qui concerne les densités de vapeur. Ceci tient à ce que la réaction de Schutzenberger

$$2\,SO^3 + C\,Cl^4 = CO\,Cl^2 + S^2O^5Cl^2$$

donne un produit qui est, dans la pratique, souillé d'anhydride sulfurique et surtout de chlorhydrine sulfurique. Ce dernier corps, principalement, est très difficile à séparer, car il donne avec le chlorure de pyrosulfuryle un

---

(1) Séance du 4 octobre 1926.

(2) V. Grignard et J. Gérard, *Bull. Soc. chim.*, 27, 1920, p. 322.

mélange azéotropique. En outre la distillation à la pression ordinaire est toujours accompagnée d'un peu de décomposition.

Besson [1] a évité, en partie, ces inconvénients en purifiant son chlorure de pyrosulfuryle par action du pentachlorure de phosphore, et en distillant ensuite dans le vide. Malheureusement l'oxychlorure de phosphore engendré par ce traitement est tout aussi difficile à éliminer.

Nous avons appliqué la réaction [2] du tétrachlorure de carbone sur l'acide sulfurique réel ou sur sa chlorhydrine, en présence de 2 pour 100 de terre d'infusoires et à la température d'environ 80°. On a :

$$CCl^4 + SO^4H^2 = COCl^2 + SO^3HCl + HCl,$$
$$CCl^4 + 2SO^3HCl = COCl^2 + S^2O^5Cl^2 + 2HCl,$$

d'où l'équation globale :

$$3CCl^4 + 2SO^4H^2 = 3COCl^2 + S^2O^5Cl^2 + 4HCl.$$

En fait, nous avons utilisé, comme matière première, la chlorhydrine.

Au début, il est nécessaire d'agiter et d'élever un peu la température, parce que le tétrachlorure de carbone n'est pas soluble dans la chlorhydrine (ni dans l'acide sulfurique), mais il est soluble dans le chlorure de pyrosulfuryle et il se dissout totalement, bien avant la fin de l'opération. On peut d'ailleurs, dès le début, introduire, comme pied de cuve, du chlorure de pyrosulfuryle d'une opération antérieure.

Comme il importe de détruire toute la chlorhydrine, on ajoute, vers la fin, le tétrachlorure de carbone, par petites portions, tant qu'il se dégage du phosgène [3]. Il faut cependant éviter de chauffer trop haut car, vers 140°-150°, le chlorure de pyrosulfuryle subit déjà un commencement de décomposition.

Dans ces conditions, on ne trouve, à côté du corps cherché $S^2O^5Cl^2$, que du tétrachlorure de carbone, en excès.

Par rectification dans le vide, on obtient le chlorure de pyrosulfuryle sensiblement pur, bouillant à 57°, sous 30^{mm}, et à 52°, sous 15^{mm} (Besson indique 53°, sous 15^{mm}). A la pression ordinaire, il bout vers 140°, en se décomposant un peu. On met cette décomposition en évidence en le laissant bouillir à reflux, pendant quelque temps, avant de distiller. On sépare alors facilement de l'anhydride sulfurique bien cristallisé.

Le chlorure rectifié dans le vide a donné à l'analyse (hydrolyse potassique) :

---

(1) *Comptes rendus*, 124, 1897, p. 401.

(2) V. Grignard et Ed. Urbain, *Comptes rendus*, 169, 1919, p. 17.

(3) Que l'on caractérise facilement sous forme de diphénylurée symétrique.

	Trouvé.	Calculé pour $S^2O^5Cl^2$.
S	30,0	29,75
Cl	33,0	33,02

Ce corps possède une odeur spéciale, il est hygroscopique, mais fume peu à l'air.

$$d_{19} = 1{,}834, \qquad n_D^{19} = 1{,}449.$$

Nous allons en étudier rapidement quelques propriétés ([1]).

Action de la chaleur. — La densité de vapeur, déterminée par la méthode de Mayer, décroît quand T augmente :

Dans la vapeur d'aniline (183°)	$d = 5{,}8$
Dans la vapeur de nitrotoluène (220°)	$d = 4{,}6$
Dans la vapeur de diphénylamine (310°)	$d = 3{,}1$
Dans la vapeur de mercure (357°)	$d = 2{,}6$

Ces résultats s'accordent bien avec ceux de Köchlin et Heumann ([2]) et correspondent à une courbe régulière partant de la densité théorique, 7,4, pour aboutir, vers 450°, à la densité $\frac{7{,}4}{3} = 2{,}47$ (Köchlin et Heumann ont trouvé 2,5, dans la vapeur de soufre, à 442°).

Il est donc vraisemblable que la scission de la molécule donne :

$$S^2O^5Cl^2 = SO^3 + SO^2 + Cl^2.$$

Nous avons mis ce fait en évidence en faisant passer le chlorure de pyrosulfuryle pur dans un tube de verre chauffé électriquement à 300°, et en refroidissant brusquement les gaz à la sortie. Le chlore se manifeste déjà par sa couleur; il a été caractérisé en le recueillant dans de la soude. L'acide sulfureux a été caractérisé en solution aqueuse. Enfin la distillation des liquides condensés a donné, vers 46°, de l'anhydre sulfurique cristallisable, et du chlorure de pyrosulfuryle inaltéré.

Nous avons essayé d'étudier le phénomène quantitativement, soit en opérant comme il vient d'être dit, soit en faisant passer les gaz sur du bioxyde de sodium. Mais par suite de réactions secondaires, évidentes, nous n'avons pu éviter des différences de 12 à 15 pour 100 avec la théorie.

Toutes les tentatives faites pour réaliser la réaction inverse de la décomposition précédente sont restées sans résultat : chauffage du mélange

---

([1]) Pour les détails de ce travail, voir la *Thèse de Doctorat ès sciences* de P. Muret.

([2]) *Comptes rendus*, 96, 1883, p. 479.

gazeux dans l'appareil chaud-froid, jusqu'à 250°, seul ou en présence de catalyseurs. En présence de camphre, à 0°, il se fait du chlorure de sulfuryle, comme on le savait déjà, mais pas de chlorure de pyrosulfuryle. Des essais analogues pour combiner $SO^2Cl^2 + SO^3$ ont échoué également. Cette dernière réaction serait d'ailleurs endothermique ($-5^{cal},4$).

Nous nous sommes alors demandé si l'on ne pourrait avoir transitoirement

$$S^2O^5Cl^2 = 2SO^2 + Cl^2O$$

et nous avons essayé de réaliser la réaction inverse (qui serait exothermique), en présence, soit de CCl^4, soit de camphre. Ces expériences ont été entièrement négatives.

Nous pouvons donc conclure, avec Ogier, que les deux équations

$$S^2O^5Cl^2 = SO^3 + SO^2 + Cl^2 \quad \text{et} \quad S^2O^5Cl^2 = SO^3 + SO^2Cl^2$$

ne sont pas réversibles.

Il restait cependant une obscurité dans les expériences d'Ogier. Opérant dans l'appareil de Dumas, il n'avait jamais, après refroidissement, constaté aucun changement dans la composition moléculaire du chlorure de pyrosulfuryle. Il semblait donc qu'il y eût recombinaison pendant le refroidissement, donc réversibilité. Mais les quantités sur lesquelles opérait Ogier étaient trop faibles pour permettre de saisir le phénomène.

Nous avons fait bouillir, à reflux, pendant 20 minutes, du chlorure de pyrosulfuryle pur et nous l'avons laissé refroidir lentement en vase clos. La distillation a permis d'isoler de l'anhydride sulfurique cristallisable.

On pouvait enfin se demander si la décomposition pyrogénée du chlorure de pyrosulfuryle ne s'effectuait pas en deux phases :

1° Décomposition.............. $S^2O^5Cl^2 = SO^3 + SO^2Cl^2$

2° Dissociation................ $SO^2Cl^2 \rightleftarrows SO^2 + Cl^2$

Pour le vérifier nous avons songé à reprendre les densités de vapeur dans une atmosphère constituée par l'un des gaz SO^2 ou Cl^2.

Nous avons, dans ce but, adopté la modification de la méthode de Mayer qui consiste à opérer à volume constant; c'est la méthode de Lumsden [1] dont l'approximation est d'environ 4 pour 100.

Le seul fait d'opérer à volume constant détermine, même en opérant dans l'air, un relèvement de la densité. Ainsi dans la vapeur d'aniline (183°),

---

[1] *Practical Physical Chemistry*, by Findlay.

la densité remonte de 5,8 à 6,1; dans la vapeur de nitrotoluène (210°), de 4,6 à 4,95; tandis que dans la vapeur de mercure, on trouve toujours 2,6.

Ceci montre l'existence d'un phénomène de dissociation qui apparaît encore plus nettement quand on prend la densité dans un des gaz résultant de la dissociation de SO^2Cl^2. A 183°, dans le chlore, la densité de vapeur atteint 6,95 et dans SO^2, 7,3. On s'approche très nettement de la densité théorique 7,4. A 210°, la densité tombe à 5,73 (SO^2) et 5,75 (Cl).

Si l'on examine de la même manière la densité de SO^2Cl^2, on constate que, jusqu'au voisinage de 200°, la dissociation est très faible; au-dessus de cette température, l'influence de SO^2 et de Cl^2 est très nette.

Ces résultats confirment bien les deux équations admises au début. Jusque vers 200°, en présence de SO^2 ou de Cl^2, la décomposition du chlorure de pyrosulfuryle est très faible. Au-dessus de cette température, la décomposition augmente en donnant d'abord SO^3 et SO^2Cl^2, réaction irréversible. Puis SO^2Cl^2 se dédouble, par dissociation, en SO^2 et Cl^2, et, vers 360°, le dédoublement en $SO^3 + SO^2 + Cl^2$ est presque complet.

Dans une prochaine Note, nous étudierons l'action de l'eau sur le chlorure de pyrosulfuryle et ses propriétés diamagnétiques.

BOTANIQUE AGRICOLE. — *Nouvelles observations sur le tabac tombak.* Note [1] de M. HENRI JUMELLE.

Nous avons déjà rappelé, dans une Note précédente [2], combien est toujours restée indécise l'origine botanique du tabac dit tombak, que sa forte teneur en nicotine fait spécialement employer dans tous les pays où est en usage la pipe à eau.

On a tout d'abord pensé que la plante productrice était un *Lobelia*, puis Hausknecht, en 1886, admit que c'était le *Nicotiana rustica*, tandis que Lock rapporta les feuilles employées au *Nicotiana persica* et que Dunal précisa même que c'était cette dernière espèce qui fournissait la célèbre sorte de Chiraz.

A notre tour, l'année dernière, nous n'avons considéré comme n'étant qu'une variété trapue, et à fleurs pourpres, du *Nicotiana Tabacum* le tabac tombak des Alaouites. C'est en tous les cas, l'identification à laquelle nous

(1) Séance du 4 octobre 1926.

(2) *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 169.

ont amenés les plants que nous avons obtenus de graines qui nous sont parvenues de Syrie, sous ce nom de tombak, par l'intermédiaire du Ministère des Affaires Étrangères.

Après de nouvelles études, la question nous semble aujourd'hui plus complexe qu'elle n'apparaissait jusqu'ici, car il y aurait, en réalité, plusieurs « tombaks » assez différents.

A la suite de notre Note de juillet 1925, M. le Directeur des Tabacs de Tunisie nous adressait en décembre dernier, pour semis, des graines de tombak, d'origine persane, que cultive, depuis quelques années en Tripolitaine la direction des Monopoles italiens de Tripoli.

Ces graines, beaucoup plus grosses que celles de *N. Tabacum*, ont été semées également, cette année, dans l'oasis de Gabès, en même temps que celles du tombak des Alaouites que nous avions récoltées en 1925.

Or les plants que nous avons obtenus en juillet au Jardin botanique de Marseille, avec les graines de Tripolitaine, et qui sont à feuilles bien pétiolées, très velues, à fleurs jaunes avec corolle hypocratérimorphe, et non infundibuliforme, appartiennent nettement au *Nicotiana rustica*.

Et cette espèce, contrairement à l'ancienne opinion de Lock, et conformément aux résultats récemment publiés par MM. Thatcher, Streeter et Collinson, est bien à feuilles riches en nicotine, car d'après les renseignements que veut bien nous communiquer M. le Directeur des Tabacs de Tunisie, les plants cultivés à Gabès, à la capacité de 40000 à l'hectare, ont une teneur de 6 à 12 pour 100 d'alcaloïde, suivant la qualité des feuilles. La sorte ne se distinguerait guère, sinon par un peu plus de vigueur, de celle dite Soufi déjà cultivée dans l'oasis de Gabès.

Bien inférieur à cette sorte serait alors, sans doute, le tombak des Alaouites, car le dosage de la nicotine n'a pas encore été fait à Tunis, mais on le considère, par son seul aspect, comme « un tabac relativement léger, convenant à la coupe, et ne devant pas se différencier sensiblement des autres variétés de même espèce rencontrées en Orient ou cultivées en Tunisie. A la capacité de 45000 à l'hectare, il ne doit pas donner plus de 2,5 à 3 pour 100 de nicotine. »

Nous n'avons aucune raison de supposer que ce tabac des Alaouites, dont nous avons donné jadis les caractères, bien différents de ceux du doukhane, ou tabac ordinaire, de la même région, n'est pas un tombak, puisqu'il nous a été envoyé sous ce terme. Mais il en faudrait bien, dès lors, conclure — ce qui n'est pas invraisemblable — que le terme de « tombak » correspond, non à un tabac, mais à une catégorie de tabacs.

Deux faits viennent encore à l'appui de cette opinion : nous savons qu'en Perse les tombaks récoltés sont de qualités très différentes suivant les centres de culture; d'autre part, M. le Directeur des Tabacs de Tunisie a encore eu l'obligeance de nous communiquer des feuilles de tombak provenant de Perse, et ces feuilles ne sont pas pétiolées, n'appartiennent donc pas au *Nicotiana rustica*.

Nous avons l'espoir de résoudre définitivement la question au cours de l'année prochaine, car des graines des diverses variétés persanes nous ont été promises.

Mais dès maintenant nous avons cru devoir insister sur ce point qu'il est vraisemblablement différents tombaks.

Remarquons d'ailleurs que ces tabacs à forte teneur en nicotine n'intéressent pas seulement les pays où est fumée la pipe à eau; ils sont intéressants pour nous à un autre point de vue.

Viticulteurs et horticulteurs se plaignent actuellement de l'insuffisance de la production, en France, de la nicotine, puisque cette production est inférieure d'environ 50 pour 100 aux besoins déclarés.

La Confédération générale des vignerons de Bourgogne émettait récemment le vœu que la culture des tabacs à forte proportion d'alcaloïde fût encouragée en France et dans nos colonies.

L'étude des tombaks peut donc contribuer à la solution du problème; et des observations précédentes il résulte déjà que nous aurions sans doute tout de suite, avec le *Nicotiana rustica*, dont il est facile de se procurer les graines, une espèce correspondant aux *desiderata* actuels, puisque nous avons dit sa grande richesse en nicotine.

M. Tullio Levi-Cività, en son nom et en celui de M. Ugo Amaldi, fait hommage à l'Académie d'un ouvrage intitulé *Lezioni di Meccanica razionale*. Volume secondo, *Dinamica dei sistemi con un numero finito di gradi di libertà*. Parte prima.

NOMINATIONS.

MM. A. Vayssière, Louis Fabry, H. Jumelle sont désignés pour représenter l'Académie à la célébration du deuxième centenaire de la fondation de l'*Académie des sciences, lettres et beaux-arts de Marseille*, qui aura lieu vers le 20 novembre 1926.

CORRESPONDANCE.

M. E. Carré transmet les manuscrits scientifiques laissés à l'Académie par M. le capitaine de frégate **Alfred Devoir**.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Théorie générale des séries de Dirichlet, par G. Valiron, formant le fascicule XVII du *Mémorial des Sciences mathématiques*. (Présenté par M. J. Hadamard.)

CALCUL INTÉGRAL. — *Sur le calcul de l'aire des surfaces courbes.* Note de M. T. **Radò**, présentée par M. Émile Borel.

1. M. L. Tonelli a publié récemment une série de Notes sur la quadrature des surfaces courbes, contenant des résultats du plus haut intérêt et à plusieurs égards définitifs ([1]). En combinant ses méthodes avec celles dont Zoard de Geöcze s'était servi dans ses recherches sur le même sujet ([2]), je suis arrivé au théorème qui fait l'objet de cette Communication, et qui établit un *procédé régulier de calcul pour l'aire*, au sens de Lebesgue, de toute surface continue donnée sous la forme $z = f(x, y)$.

2. Avant d'exposer ce théorème, rappelons quelques faits concernant la quadrature des surfaces courbes ([3]). Soit $f(x, y)$ une fonction continue dans le carré fermé $Q : 0 \leqq x \leqq 1, 0 \leqq y \leqq 1$. L'aire de la surface $z = f(x, y)$ est égale, suivant la définition de M. Lebesgue, à la plus petite limite de l'aire au sens élémentaire, de surfaces polyédrales tendant vers la sur-

---

([1]) M. Tonelli a résumé ses résultats dans une Note *Sur la quadrature des surfaces* (*Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1198). Les démonstrations sont contenues dans quatre Notes parues aux *Rendiconti della Accademia dei Lincei*, serie 6ª, 3, 1926, p. 357, 445, 633, 714.

([2]) Z. de Geöcze, *Quadrature des surfaces courbes*, Thèse, Paris, 1908 ; réimprimée aux *Math. u. naturw. Berichte aus Ungarn*, 26, 1910, p. 1-88.

([3]) *Loc. cit.* ([1]).

face donnée; désignons l'aire ainsi définie par $L_Q[f]$. Si $L_Q[f]$ est finie, la fonction $f(x, y)$ possède presque partout dans Q des dérivées premières $p(x, y)$ et $q(x, y)$, et la fonction $(1+p^2+q^2)^{\frac{1}{2}}$ est sommable dans Q. L'intégrale

$$\int\int_{(Q)} (1+p^2+q^2)^{\frac{1}{2}}\, dx\, dy$$

existe donc toujours, si $L_Q[f]$ est finie, mais elle ne fournit pas en général l'aire $L_Q[f]$. Pour que l'on ait

$$L_Q[f] = \int\int_{(Q)} (1+p^2+q^2)^{\frac{1}{2}}\, dx\, dy,$$

il faut et il suffit que $f(x, y)$ soit absolument continue; c'est le résultat principal de M. Tonelli.

Si $f(x, y)$ n'est pas absolument continue, l'intégrale double classique ne saurait donc servir au calcul de l'aire. Comment faut-il alors la calculer? Revenons à la définition de $L_Q[f]$, et soit $\Sigma_1, \Sigma_2, \ldots, \Sigma_n, \ldots$ une suite de surfaces polyédrales tendant vers la surface $z=f(x, y)$. Si l'on désigne par σ_n l'aire, au sens élémentaire, de Σ_n, on aura $\overline{\lim}\, \sigma_n \geqq L_Q[f]$, par définition. Mais pour calculer $L_Q(f)$, il faudrait savoir construire une suite Σ_1, $\Sigma_2, \ldots, \Sigma_n, \ldots$, telle que les aires σ_n tendent vers la plus petite limite possible $L_Q[f]$. Malgré les profondes recherches de Zoard de Geöcze, il paraît que l'on ne sait pas indiquer la construction générale d'une telle suite, de sorte que la définition de l'aire ne fournit aucun moyen de la calculer.

3. Dans une Note récente, M. Lebesgue a soulevé de nouveau le problème d'indiquer un procédé régulier général de calcul pour l'aire (1). J'ai trouvé que l'on obtient un procédé de calcul, valable pour toute surface continue $z=f(x, y)$, en utilisant certaines expressions introduites par Zoard de Geöcze, expressions que je vais faire connaître.

Soit R un rectangle contenu dans Q et défini par $x' \leqq x \leqq x''$, $y' \leqq y \leqq y''$. Posons

$$\alpha_R[f] = \int_{x'}^{x''} |f(x, y'') - f(x, y')|\, dx, \qquad \beta_R[f] = \int_{y'}^{y''} |f(x'', y) - f(x', y)|\, dy,$$

$$\gamma_R = (x''-x')(y''-y') = \text{aire de R}, \qquad g_R[f] = [(\alpha_R[f])^2 + (\beta_R([f])^2 + \gamma_R)^2]^{\frac{1}{2}}.$$

Désignons par D une décomposition de Q en rectangles, et posons

$$G_Q[f;\, D] = \Sigma g_R[f],$$

(1) H. Lebesgue, *Sur la définition de l'aire* (*Fundamenta Mathematicæ*, 8, 1926, p. 160).

la sommation étant étendue à tous les rectangles de la décomposition D. On a alors le théorème suivant.

THÉORÈME. — *Soit* $D_1, D_2, \ldots, D_n$ *une suite de décompositions du carré* Q, *telle que le diamètre maximum des rectangles de la décomposition* D_n *tend vers zéro. Alors on a, sous la seule hypothèse de la continuité de* $f(x, y)$,

$$\lim_{n \to \infty} G_Q[f; D_n] = L_Q[f].$$

D'une manière précise, la limite dans le premier membre existe toujours, elle est finie ou bien infinie positive, et elle est égale dans chacun de ces deux cas à l'aire $L_Q[f]$.

4. Ce théorème donne un procédé régulier général très simple pour calculer l'aire. Pour le cas où $f(x, y)$ satisfait à une condition de Lipschitz, ce théorème a été démontré par Geöcze; pour le cas où $f(x, y)$ est absolument continue au sens de M. Tonelli, ce théorème est un corollaire facile des résultats mentionnés plus haut de cet auteur. Je remarque encore que M. Tonelli se sert de certaines sommes analogues aux sommes de Geöcze $G_Q[f; D]$, mais plus compliquées; il résulte de notre théorème immédiatement que ces sommes de M. Tonelli convergent aussi vers l'aire $L_Q[f]$.

5. Ajoutons encore une remarque sur la signification géométrique des expressions introduites par Geöcze. En désignant par Φ_R la portion de surface située au-dessus du rectangle R, on reconnaît que $\alpha_R[f]$, $\beta_R[f]$ sont des valeurs approchées de l'aire des projections de Φ_R sur les plans xz, yz. Comme γ_R est l'aire de la projection de Φ_R sur le plan xy, $g_R[f]$ est une valeur approchée de l'aire de Φ_R, et finalement $C_Q[f; D]$ est une valeur approchée de l'aire de la surface entière $z = f(x, y)$. Le calcul de l'aire d'une surface à l'aide des sommes de Geöcze correspond donc au calcul de l'arc d'une courbe à l'aide de polygones inscrits.

6. La démonstration du théorème du n° 3 sera développée dans un autre Recueil.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *La continuité des transmutations distributives et l'extension d'une transmutation définie pour les polynomes.* Note [1] de M. **PAUL FLAMANT**, transmise par M. Émile Borel.

Une transmutation distributive est une opération faisant correspondre à une fonction objet $\varphi(x)$, une fonction résultat $T\varphi(x)$, de manière à satis-

---

[1] Séance du 27 septembre 1926.

faire aux conditions

$$T[\varphi(x)+\psi(x)]=T\varphi(x)+T\psi(x), \qquad T[c\varphi(x)]=cT\varphi(x).$$

M. S. Pincherle, dans ses beaux travaux, a étudié ces opérations sans introduire le concept de continuité. C. Bourlet, au contraire, l'a fait intervenir, mais sans définition précise [1]. J'indique dans la présente Note une définition assez générale et les résultats auxquels elle m'a conduit.

I. Je regarde les fonctions, objets d'une part, résultats d'autre part, comme des *vecteurs abstraits*, au sens de M. M. Fréchet [2], la multiplication par un nombre complexe étant admise, et la longueur satisfaisant à la condition

$$\|\varphi(x)+\psi(x)\| \leqq \|\varphi(x)\|+\|\psi(x)\|.$$

Pour marquer cette particularité, je substitue le mot *norme* au mot longueur. Voici une manière générale de définir la norme pour des fonctions qui existent en tout point d'un ensemble E, deux d'entre elles n'étant pas considérées comme distinctes si elles coïncident sur E; on attache un nombre positif $t(x)$ à tout point de E, et l'on prend pour $\|\varphi(x)\|$ la borne supérieure de $|\varphi(x)|:t(x)$. Pour des fonctions holomorphes dans un domaine fermé, $t(x)\equiv 1$ donne pour norme le module maximum. Pour des fonctions entières, je prends t fonction de $|x|=r$, les fonctions qui ne dépassent pas le *type de croissance* $t(r)$ peuvent seules être considérées.

Une transmutation distributive est continue si la norme du résultat tend vers zéro avec celle de l'objet. J'appellerai transmutation *linéaire* une transmutation distributive continue.

II. Peut-on définir une transmutation linéaire en prenant arbitrairement $T_1=\xi_0(x)$, $T_x=\xi_1(x)$, $Tx^2=\xi_2(x)$, ..., $Tx^n=\xi_n(x)$, ..., les $\xi_n(x)$ étant des fonctions analytiques ayant un domaine d'existence commun? Par son caractère distributif, T est définie pour les polynomes. *Quelle que soit la définition adoptée pour la norme des résultats, il est toujours possible de définir la norme des objets de manière que* T *soit continue pour les polynomes*, et puisse par suite être étendue à d'autres fonctions. Deux cas sont à distinguer :

1° Les $\sqrt[n]{\|\xi_n(x)\|}$ sont bornées supérieurement. Il existe alors un domaine A tel que T soit discontinue si l'on prend pour norme des objets le module maximum dans un domaine intérieur à A, et continue si l'on prend ce module dans un domaine englobant A. La transmutation linéaire T peut être étendue

---

(1) *Annales de l'École Normale*, 3e série, 14, 1897, p. 133.

(2) *Acta mathematica*, 47, 1926, p. 25.

à toute fonction $\varphi(x)$ holomorphe dans un domaine B englobant A par la formule

$$\mathrm{T}\varphi(x) = \frac{1}{2\pi i}\int_{\mathrm{A}'} \xi(x, z)\varphi(z)\,dz,$$

où A′ est une courbe entourant A et intérieure à B, et

$$\xi(x, z) = \frac{\xi_0(x)}{z} + \frac{\xi_1(x)}{z^2} + \frac{\xi_2(x)}{z^3} + \ldots + \frac{\xi_n(x)}{z^n} + \ldots = \mathrm{T}\frac{1}{z-x}.$$

2° Les $\sqrt[n]{\|\xi_n(x)\|}$ ne sont pas bornées. Il existe au moins une fonction $t(r)$ telle que si l'on définit la norme des objets en prenant pour type de croissance $t(sr)$, T soit continue pour $s < 1$ et discontinue pour $s > 1$. La transmutation linéaire T peut être étendue à toute fonction entière de croissance inférieure à un type $t(sr)$, $s < 1$, en transmutant terme à terme la série de Taylor en un point quelconque du plan.

MOTEURS A EXPLOSION. — *Sur l'importance du rendement de combustion dans les moteurs à explosion.* Note de M. **Paul Dumanois** présentée par M. Rateau.

Nous avons eu l'occasion de montrer que, selon les différents carburants employés, la limite de compression volumétrique résultait, soit de l'auto-allumage par compression adiabatique, soit de la détonation, soit de l'allumage par point chaud.

En ce qui concerne cette dernière limite, l'amélioration des procédés de refroidissement du moteur permet d'y remédier; la détonation, ainsi que nous l'avons montré, peut être éliminée soit par les antidétonants, soit par des procédés physiques agissant sur la chambre de combustion. Enfin l'auto-allumage peut être maîtrisé par l'adjonction de corps ayant une chaleur de vaporisation élevée ou ayant eux-mêmes une grande résistance aux phénomènes d'auto-allumage.

Ceci étant, un carburant qui donne lieu, en fonctionnement normal, pour des compressions légèrement supérieures aux compressions usuelles, à l'un des phénomènes ci-dessus envisagés, aura une combustion d'autant plus irrégulière que les conditions de fonctionnement résultant soit d'augmentation de température, soit de diminution d'allure à plein couple, le mettront dans un état plus proche de celui où se produit le phénomène en question. Autrement dit, il n'y a pas discontinuité brutale entre le fonc-

tionnement normal et l'impossibilité de fonctionnement. Par conséquent, le rendement de la combustion dans un moteur sera d'autant meilleur que les limites ci-dessus pourront être reculées davantage.

A un autre point de vue, si l'on envisage la combustion normale, le rendement de la combustion est d'autant plus élevé que les calories sont libérées plus rapidement, c'est-à-dire, que le combustible est mieux pulvérisé et l'air carburé plus homogène.

Une première vérification de ces hypothèses a été faite lors des essais que nous avons effectués en 1922 sur les mélanges d'alcool éthylique et d'essence de pétrole.

C'est ainsi que, avec un carburant contenant 90 pour 100 d'essence et 10 pour 100 d'alcool éthylique ayant un pouvoir calorifique de 10100^{cal} au kilogramme, la puissance, pour une même consommation en poids, est légèrement supérieure à celle réalisée avec l'essence pure, ayant un pouvoir calorifique de 10600^{cal} au kilogramme, ce qui indique nettement une meilleure utilisation des calories.

Si les théories ci-dessus sont exactes, le phénomène doit être encore plus sensible avec l'alcool méthylique qui est plus volatil que l'alcool éthylique et qui, à la température ordinaire, a une tension de vapeur double de celle de l'alcool éthylique, à la condition toutefois que l'on puisse reculer suffisamment la limite d'auto-allumage, phénomène auquel, ainsi que nous l'avons montré en 1925, l'alcool méthylique est très sensible.

C'est ce que nous avons pu vérifier avec un carburant contenant 70 pour 100 d'alcool méthylique ayant un pouvoir calorifique de 6150^{cal} au kilogramme, une densité de 0,8, utilisé dans une voiture de 10 ch de série en service depuis 1921 et pesant ordre de marche 1270^{kg}.

Cette voiture, avec l'essence, consomme aux 100^{km} $9^{l},8$ d'essence de 10600^{cal} de pouvoir calorifique et atteint difficilement 80^{km} à l'heure.

Sur un parcours de 1000^{km} la consommation aux 100^{km} a été inférieure à $12^{l},8$ de carburant à l'alcool méthylique et la vitesse, maintenue presque constamment au delà de 70^{km} à l'heure, a pu être poussée jusqu'au voisinage de 90^{km}. Dans ces conditions l'économie de calories ressort à 15 pour 100.

Au cours de cet essai, d'ailleurs, une vérification immédiate de la meilleure utilisation des calories a été donnée par la température de l'eau du radiateur notablement moins élevée qu'avec l'essence. C'est ainsi que, par une température ambiante de 30°, il a été possible de faire, sans ventilateur, une étape de 105^{km} sans que la température de l'eau du radiateur dépassât 75°.

Les considérations ci-dessus montrent que, pour étudier le rendement économique d'un carburant, la connaissance du pouvoir calorifique est absolument insuffisante et qu'il faut introduire la notion du rendement de combustion dans lequel interviennent à la fois la constitution physique du mélange et ses propriétés chimiques vis-à-vis des phénomènes limitateurs de compression.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Application de la quantification déduite de la Gravifique einsteinienne.* Note de M. **Th. De Donder**, présentée par M. Hadamard.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré, dans l'espace-temps, comment on pouvait déduire la quantification des systèmes moléculaires de la Gravifique einsteinienne. Nous nous proposons maintenant d'appliquer cette méthode à la quantification d'un électron se mouvant dans un champ gravifique et électromagnétique quelconque.

Reportons-nous à l'équation (360) de la *Gravifique einsteinienne* [2], à savoir

$$(1) \qquad -H = c^2 m' V^{-1} \sum_{a=1}^{4} g_{a4} v^a + e' \Phi_4,$$

où e' et m' sont la charge et la masse de l'électron au repos. Supposons que la fonction hamiltonienne H soit indépendante du temps t; alors, H est un invariant du mouvement de l'électron considéré. Posons

$$(2) \qquad -H \equiv c(E + c^2 m');$$

en vertu de (1), nous pouvons dire que E est l'énergie totale de l'électron en mouvement, non compris son contenu énergétique $c^2 m'$.

Considérons aussi l'équation (362) de la *Gravifique* citée ci-dessus; à savoir :

$$(3) \qquad \sum_{\alpha} \sum_{\beta} g^{\alpha\beta} (p_\alpha - e'\Phi_\alpha)(p_\beta - e'\Phi_\beta) - (c^2 m')^2 = 0 \qquad (\alpha, \beta = 1, 2, 3, 4).$$

Remplaçons p_4 par sa valeur $-H$, c'est-à-dire $c(E + c^2 m')$; d'où l'équa-

---

(1) Th. De Donder et Fr. H. van den Dungen, *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 22-24.

(2) Th. De Donder, *La Gravifique einsteinienne*, Paris, Gauthier-Villars, 1921, p. 85.

tion de Jacobi, en posant $k\mathrm{S} = ln\Psi$,

(4)
$$\begin{aligned}\mathrm{I} \equiv \sum_i \sum_j g^{ij}\left(\frac{\partial\Psi}{\partial x_i} - e'\Phi_i k\Psi\right)\left(\frac{\partial\Psi}{\partial x_j} - e'\Phi_j h\Psi\right) \\ + 2k\Psi\sum_i g^{4i}(c\mathrm{E} + c^3 m' - e'_1\Phi_4)\left(\frac{\partial\Psi}{\partial x_i} - e'\Phi_i k\Psi\right) \\ + k^2\Psi^2[g^{44}(c\mathrm{E} + c^3 m' - e'\Phi_4)^2 - (c^2 m')^2] = 0 \\ (i, j = 1, 2, 3).\end{aligned}$$

Comme nous l'avons fait dans notre Note citée ci-dessus, annulons la dérivée variationnelle de $\mathrm{I}\sqrt{-g}$ par rapport à Ψ; d'où

(5)
$$\begin{aligned}\Delta\Psi - k\Psi\Big[e'\mathfrak{D} + k\mathcal{E}e'^2 - k(c^2 m')^2 + kg^{44}(c\mathrm{E} + c^3 m' - e'\Phi_4)^2 \\ - 2k\sum g^{4i}(c\mathrm{E} + c^3 m' - e'\Phi_4)e'\Phi^i \\ + \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i}[g^{4i}(c\mathrm{E} + c^3 m' - e'\Phi_4)]\Big] = 0.\end{aligned}$$

où nous avons posé

(6)
$$\left\{\begin{aligned}\Delta\Psi &\equiv \frac{1}{\sqrt{-g}}\sum_i\sum_j \frac{\partial}{\partial x_i}\left(g^{ij}\sqrt{-g}\,\frac{\partial\Psi}{\partial x_i}\right) \\ \mathfrak{D} &\equiv \frac{1}{\sqrt{-g}}\sum_i\sum_j \frac{\partial}{\partial x_i}(g^{ij}\sqrt{-g}\,\Phi_j) \\ \mathcal{E} &\equiv \sum_i\sum_j g^{ij}\Phi_i\Phi_j \qquad (i, j = 1, 2, 3)\end{aligned}\right.$$

L'équation aux dérivées partielles du second ordre en Ψ fournira la quantification de l'électron considéré.

Comme *exemple*, prenons *un champ de Minkowski* dans lequel l'électron se meut; l'équation (5) devient :

(7)
$$\Delta\Psi - k\Psi\left[e'\left(ke'\mathcal{E}\frac{1}{c^2}\frac{\partial\Phi_4}{dt} + k2m'e^2\left(\mathrm{E} - \frac{e'\Phi^4}{c}\right) + k\left(\mathrm{E} - \frac{e'\Phi_4}{c}\right)^2\right]\right] = 0.$$

Si nous supposons enfin que $\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3 = 0$, on aura, *en première approximation*

(8)
$$\Delta\Psi - k^2\Psi\, 2m'c^2(\mathrm{E} - \mathrm{V}) = 0$$

où l'on a posé $\mathrm{V} \equiv \dfrac{e'\Phi_4}{c}$. L'équation (8) est celle utilisée par M. E. Schrödinger (1) dans sa mécanique ondulatoire.

---

(1) E. SCHRÖDINGER, *Annalen der Physik*, 79, 1926, p. 361-376. Voir spécialement équations (5), (23) et (24).

PHOTOCHIMIE. — *Action des rayons ultraviolets sur la laine.* Note [1] de MM. L. **Meunier** et G. **Rey**, transmise par M. V. Grignard.

Nous avons pu nous rendre compte que sous l'action des rayons ultraviolets, la labilité du soufre de la laine était considérablement accrue et que le soufre libéré était transformé principalement en acide sulfureux, lequel pouvait ensuite s'oxyder partiellement à l'état d'acide sulfurique, facile à caractériser dans l'eau d'épuisement. D'ailleurs, en procédant à des touches, directement, sur un tissu de laine *neutre*, dont une portion seulement a été insolée, avec du rouge de méthyl, indicateur dont les virages ont lieu au voisinage du point iso-électrique de la laine, on constate que les portions insolées ont un pH plus acide.

Les faits peuvent être parfaitement mis en évidence en comparant les réactions d'une laine neutre soumise à l'action des rayons ultraviolets avec celles d'une laine non insolée blanchie au soufre.

1° *Test au nitro-prussiate d'Arnold.* — On observe une réaction positive avec les deux échantillons.

2° *Test à la quinone.* — La laine *neutre* se colore lentement en violet dans les solutions aqueuses de quinone, tandis qu'elle se colore rapidement en jaune si elle a été préalablement insolée.

Cette réaction est d'une très grande sensibilité, une exposition de quelques minutes du tissu neutre à 50^{cm} d'une lampe à vapeurs de mercure de 3500 bougies (ou d'une demi-heure au soleil) suffit pour que la coloration jaune se manifeste.

Nous avons d'ailleurs mis à profit la facilité des dosages de la quinone et de l'hydroquinone dans les solutions pour étudier comparativement la fixation de la quinone et la formation d'hydroquinone conséquente [2], d'une part, avec de la laine neutre non insolée, d'autre part, avec la même laine après insolation. Les courbes établies en fonction du temps, montrent que la fixation de la quinone et la formation d'hydroquinone sont beaucoup plus actives dans le cas de la laine insolée qu'avec la laine non insolée.

Si l'on soumet une laine blanchie au soufre à l'action d'une solution

---

(1) Séance du 27 juillet 1926.

(2) La réaction de la quinone sur les matières protéiques détermine d'abord une oxydation de celles-ci avec formation d'hydroquinone, puis la protéine oxydée se combine ensuite avec la quinone en excès (Meunier et Seyewetz, *Comptes rendus*, **146**, 1908, p, 987).

aqueuse de quinone, on obtient immédiatement la coloration jaune et, d'autre part, la courbe de fixation de la quinone et de formation de l'hydroquinone, en fonction du temps, se rapproche de celle de la laine insolée.

3° *Test à l'alloxane et à la ninhydrine.* — L'alloxane possède la propriété d'oxyder les amino-acides et les protéines en se réduisant elle-même en alloxantine, qui donne avec l'ammoniaque la belle coloration rouge de murexide.

Si l'on place un petit mouchet de laine pure neutre ($0^g,2$) dans 10^{cm^3} d'eau distillée et 15^{cm^3} d'une solution d'alloxane à 1 pour 100, on voit apparaître, lentement à froid, rapidement à chaud, la couleur rouge, alors que si l'on opère avec de la laine insolée ou de la laine blanchie au soufre, la réaction est négative ou très lente. La réaction est encore plus sensible avec la ninhydrine. Cet hydrate du triketohydrindène agit exactement comme l'alloxane pour conduire finalement à un sel d'ammonium bleu très intense :

$$CO\left\langle\begin{matrix} NH - CO \\ NH - C \end{matrix}\right\rangle C - N = N - C\left\langle\begin{matrix} CO - NH \\ CO - NH \end{matrix}\right\rangle CO. \quad (C - O - NH^4)$$

Murexide rouge.

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CO \\ C \end{matrix}\right\rangle C - N = C\left\langle\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle C^6H^4. \quad (C - O - NH^4)$$

Sel d'ammonium bleu avec la ninhydrine.

Dans les deux cas, c'est donc vraisemblablement SO^2 de la laine insolée qui s'oppose à l'oxydation du protide par le réactif et empêche le développement de la couleur correspondante. Il suffit d'épuiser à l'eau distillée chaude les échantillons, blanchis au soufre ou insolés, pour voir réapparaître la réaction, par suite du départ de SO^2.

4° *Test aux dérivés nitrés.* — L'augmentation de la labilité du soufre et des propriétés réductrices de la laine par l'insolation peut être mise en évidence vis-à-vis de certains dérivés nitrés, de carbures ou de phénols qui sont ainsi partiellement transformés en amines que l'on peut caractériser en les diazotant et en les transformant en matières colorantes azoïques.

La réaction est facile à réaliser en opérant avec le métadinitrobenzène, ou mieux, avec la métanitraniline : $0^g,2$ de laine neutre, insolée et non insolée, sont mis chacun dans un tube à essais avec 10^{cm^3} de carbonate de soude $\frac{N}{2}$; on y ajoute deux gouttes d'une solution saturée de métanitraniline et l'on chauffe au bain-marie bouillant pendant quelques minutes. On acidifie la

liqueur décantée avec l'acide acétique, et, après refroidissement, on ajoute deux gouttes de nitrite de soude N. La diamine se diazote et se copule sur elle-même en donnant une coloration brune (brun Bismarck) beaucoup plus intense dans le cas de la laine insolée que dans le cas de celle qui ne l'est pas.

Applications. — *a*. Les pointes de laine recevant davantage de lumière que le corps de la fibre, il y avait lieu de prévoir que ces pointes se comporteraient différemment vis-à-vis des réactifs précités. C'est ce que nous avons vérifié expérimentalement.

En outre, nous avons constaté que l'action des rayons ultraviolets sur la laine fait disparaître progressivement la fluorescence violette qu'elle présente, avant insolation, lorsqu'on l'examine à la lumière de Wood.

b. Nous avons examiné les propriétés tinctoriales de la laine insolée comparativement à celles de la même laine avant insolation. Contrairement à Von Bergen [1], nous n'avons pas pu, jusqu'ici, établir une relation entre la constitution de la matière colorante et l'augmentation ou la diminution de teinte sur la partie insolée. La règle qu'il a proposée nous paraît présenter trop d'exceptions pour qu'on puisse la retenir.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet des rayons alpha sur les solutions sursaturées.* Note [2] de M. **W.-J. Richards**, transmise par M. Jean Perrin.

L'utilité de l'appareil de C.-T.-R. Wilson est bien établie; un appareil semblable rendant visibles les trajectoires des rayons α dans les liquides aurait une importance évidente. Notamment, un beaucoup plus grand nombre de substances pourraient être étudiées, surtout parmi les composés des éléments lourds.

Bien que divers travailleurs aient dû avoir cette idée, je n'en ai pas trouvé trace dans la bibliographie. Pourtant l'accroissement observé du nombre des germes cristallins, dans le soufre surfondu, sous l'action des rayons β [3] et le fait connu que le verre est dévitrifié par les rayons α, permettent d'espérer un succès dans ce sens.

Des solutions sursaturées de solides (cristallins ou amorphes), de

---

(1) Von Bergen, *Melliand's Textilberichte*, 6, octobre 1925, p. 745.

(2) Séance du 30 août 1926.

(3) Frischauer, *Comptes rendus*, **148**, 1909, p. 1251.

liquides, et de gaz, peuvent être obtenues en milieu liquide. La cessation de la sursaturation est fonction de deux facteurs indépendants : l'apparition de germes et la solubilité des germes une fois formés. Le second de ces facteurs semble discuté de façon satisfaisante par la thermodynamique, la solubilité d'un germe de rayon donné étant proportionnelle à la tension superficielle (Gibbs, Oswald, Freundlich). Mais la discussion des conditions qui permettent l'apparition d'un germe assez gros pour que la vitesse d'accroissement l'emporte sur la vitesse de dissolution est un problème plus complexe.

Les corps étrangers favorisent souvent la formation des germes. La présence de bulles d'un gaz quelconque fait cesser la sursaturation d'une solution d'un autre gaz; des poussières, chargées électriquement par contact avec une solution, adsorbent des molécules de la substance dissoute, lui permettant ainsi de former immédiatement des particules bien plus grandes qu'en leur absence; cet effet doit être plus considérable avec une solution sursaturée d'un liquide dans un liquide que pour celle d'un cristal dans un liquide, à cause de l'état non coordonné des germes liquides, plus facile à produire par hasard que l'état d'organisation orientée des germes cristallins.

Une particule α produit localement trois effets intenses : ionisation, échauffement, et choc mécanique. Il semble raisonnable de supposer qu'une particule α pourra faire cesser la sursaturation dans les liquides, par suite de l'un de ces effets, d'une façon semblable à celle qui a été complètement expliquée dans le cas des vapeurs (Thomson, Wilson, etc.).

Mes expériences préliminaires ont porté sur plusieurs classes de solutions sursaturées. Les sources utilisées étaient de faibles dépôts de polonium sur des surfaces d'argent; le but des expériences était de voir si le procédé était suffisamment sensible pour rendre visibles les trajectoires des particules α et non de déceler leur effet global. Le degré de sursaturation s est exprimé par le rapport du nombre de grammes de la substance anhydre dissous dans la solution sursaturée, à la solubilité (en grammes de substance anhydre) de la modification stable à la température considérée.

A. *Solides*. — Électrolytes dans l'eau avec coefficients de température de solubilité positifs et négatifs. Résultats négatifs notamment avec : $Na^2SO^4, 10HO$ ($s = 4,2$ à 10°); K^2SO^4 ($s = 2,2$ à 10°); $CaCrO^4$ ($s = 40,0$ à 80°); Li^2CO^3 ($s = 2,3$ à 5°). Le cas du chromate de calcium est particulièrement frappant.

Non-électrolytes dans l'eau : pour le sucre ($s = 2,2$ à 10°, solution vis-

queuse où la cristallisation est très lente), la faible radiation utilisée ne favorisait pas la formation des germes.

Un résultat négatif fut aussi observé dans le cas de salol surfondu à 15°, contrairement à ce qu'on pouvait espérer d'après les faits relatifs au soufre surfondu et au verre.

B. *Liquides.* — Le seul cas jusqu'ici connu de sursaturation liquide-liquide est celui du sulfure de carbone dans l'eau ([1]) qu'il n'était pas facile d'étudier. Mais j'ai obtenu une solution analogue et plus fortement sursaturée avec de la paraffine dure dissoute dans le tétrachlorure de carbone (les germes qui apparaissent, faits de paraffine surfondue, sont liquides), et la sursaturation semble détruite par les rayons α au voisinage de la limite de métastabilité, résultat qui devra être confirmé.

C. *Gaz.* — Sans doute parce que la différence entre les phases est plus profonde que dans le groupe B, des résultats positifs plus marqués ont été obtenus pour les gaz. Il naissait deux fois plus de bulles sur une surface d'argent activée que sur une surface égale inactive, pour un abaissement donné de pression au-dessus d'une solution aqueuse de gaz carbonique saturée à la pression atmosphérique. Des résultats semblables furent obtenus avec d'autres gaz et d'autres solvants. La formation de bulles ne convient du reste pas à l'observation individuelle des trajectoires.

D. *Précipitations chimiques.* — L'auto-oxydation du chlorate d'argent est accélérée par les rayons α, mais la sensibilité est insuffisante. D'autre part, quoique les rayons α décomposent la paraffine liquide assez vite pour qu'un petit tube contenant 20^{mg} de radon détermine un dégagement continu de bulles (travail non publié), l'examen microscopique de la surface du tube montra une foule de petites bulles et non des trajectoires individuelles.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les états limites des alliages.* Note ([2]) de M. **Louis Grenet**, transmise par M. G. Charpy.

L'étude des alliages est généralement effectuée dans des conditions qui permettent de fixer des caractéristiques utiles, mais non de préciser leur état intime. Ces déterminations étant nombreuses, correspondant à des conditions d'équilibre physiques et chimiques variées, la facilité avec laquelle on les groupe peut servir d'appui à une conception directrice.

([1]) Davis, *J. Am. Chem. Soc*, 38, 1916, p. 1166.

([2]) Séance du 27 septembre 1926.

Les ferroaluminiums et les ferrosiliciums riches en fer, les ferrocobalts et les ferronickels existent sous deux états cristallins, l'état γ (réseau cube à faces centrées), les états α et β (cube centré). On n'a jamais réussi à tracer un diagramme complet fixant en fonction de la température et de la composition chimique les frontières des phases. Cette impossibilité de tracer une frontière tient à ce que les propriétés qui servent à différencier les phases de noms distincts deviennent voisines; le rapprochement de propriétés des phases est lié à ce que nous appelons des anomalies dans la loi qui lie propriétés à conditions d'équilibre (anomalies thermiques, magnétiques, dilatométriques).

Pour les ferrocobalts trop peu étudiés et surtout pour les ferroaluminiums et ferrosiliciums les phénomènes sont à peu près réversibles, l'impossibilité de tracer une frontière entre les phases apparaît ainsi liée à l'affaiblissement continu des indices de la transformation [1].

Si réellement les phases de noms distincts deviennent graduellement identiques, l'existence d'un état limite découle par définition de cette identification qui doit porter sur toutes leurs caractéristiques. Or, on admet difficilement que deux réseaux cristallins nettement différents puissent devenir graduellement identiques; c'est ce qui nous a poussé à admettre, pour classer les faits connus, une identification à peu près complète des phases; malgré la dissemblance des réseaux cristallins, cette conception d'états quasi-limites nous satisfait peu et nous croyons devoir examiner les raisons qui s'opposent à admettre l'existence de véritables états limites.

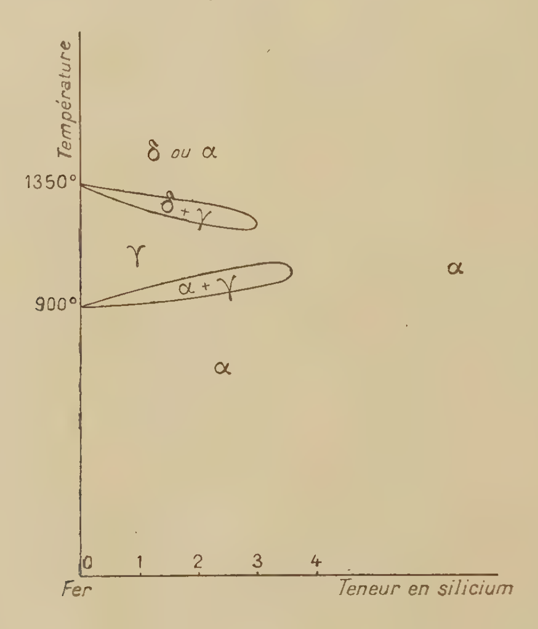
Au point de vue expérimental, on n'a jamais observé dans l'étude des alliages ferreux de forme intermédiaire entre les états α et γ, mais il faut remarquer qu'au voisinage des états limites, il suffit de faibles pressions pour faire varier les paramètres, et comme un agrégat de cristaux ne peut subsister sans dislocations que si la forme cristalline ne varie pas, on peut admettre qu'il se produit fréquemment une sorte de compromis entre le maintien de la forme du réseau avec quelquefois quelques distorsions et le maintien de la texture micrographique avec quelquefois des traces d'efforts rendant apparents les plans de clivage, cette interprétation semble s'accorder avec les faits connus. De plus l'existence d'états limites n'ayant pas été envisagée, les investigations à ce point de vue ont été trop peu nombreuses

---

(1) CHARPY et CORNU THÉNARD, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 1240. — SANSFOURCHE, *Revue de Métallurgie*, 16, 1919, p. 216.

et les interprétations d'observations délicates n'ont pas été orientées dans ce sens.

A un autre point de vue, on admet généralement qu'une modification continue des caractéristiques d'un réseau cristallin n'est possible que si la symétrie du réseau reste inchangée.



Géométriquement, on peut envisager l'évolution continue d'un réseau à un autre dans le système triclinique, éléments de symétrie réduits à un centre, les systèmes plus riches en élément de symétrie (cubiques notamment) n'existant qu'accidentellement. Pour simplifier l'exposé, envisageons dans le système quadratique un prisme droit centré de hauteur h et de côté 1.

La variation du paramètre h de 1 à $\sqrt{2}$ fait passer le système du type cube centré au type cube à faces centrées. Ces symétries ne sont que pseudo-cubiques puisqu'elles ne portent pas sur les éléments d'évolution et que la dilatation des axes de symétrie apparente n'est pas la même. Si une telle évolution se produit sur un cristal, les faces parallèles resteront parallèles et la facilité relative de clivage suivant différents plans variera graduellement.

Pour admettre l'évolution continue de la phase α à la phase γ, il faut admettre que ces phases ne sont que pseudo-cubiques ou qu'une déchéance d'éléments de symétrie autres que le centre précède la transformation.

De telles hypothèses ne nous paraissent pas inadmissibles et permettraient d'envisager l'existence d'états limites dans les alliages.

Un diagramme tel que celui figuré, semblerait susceptible de classer les faits relatifs aux ferrosiliciums.

Il faut signaler l'intérêt de l'étude aux rayons X des ferrosiliciums.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le phénomène de Ludwig-Soret dans les alliages.* Note de M. M. Ballay, présentée par M. L. Guillet.

Le phénomène découvert par Ludwig et Soret (1), c'est-à-dire l'hétérogénéité qui prend naissance dans les solutions inégalement chauffées, a été étudié surtout jusqu'ici dans les solutions de sels ou d'acides. Benedicks (2) a suggéré que ce phénomène pourrait être la cause, dans les alliages liquides, d'une ségrégation précédant la solidification.

Cette Note a pour but d'exposer les premiers résultats d'une étude entreprise sur l'effet Ludwig-Soret dans quelques alliages à l'état liquide et à l'état solide.

Alliages liquides. — Les alliages, fondus et rendus bien homogènes par agitation, étaient aspirés dans des tubes de silice fondue de 10^{mm} de diamètre intérieur et 140^{mm} de longueur. Ces tubes étaient vidés d'air après remplissage puis fermés au chalumeau. Chaque extrémité du tube était logée dans un bloc cylindrique de nickel de 50^{mm} de longueur, chauffé par un petit four électrique à enroulement de platine. Un couple thermo-électrique placé dans chaque bloc de nickel indiquait la température. Les expériences ont été faites, soit en tube vertical (la partie la plus chaude en haut), soit en tube horizontal. Dans ce dernier cas le tube était rétreint au chalumeau dans sa partie médiane pour diminuer les courants de convection. Dans tous les cas, les tubes ont été refroidis rapidement par soufflage d'air, pour fixer en fin d'expérience l'état obtenu.

Dans le tableau ci-après où sont résumés les essais, on a désigné par T et t les températures extrêmes adoptées pour chaque expérience.

Il se produit donc des variations de concentration importantes. Le dis-

(1) Soret, *Archives des sciences physiques et naturelles*, 3e période, 2, 1879, p. 52.

(2) Benedicks, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 71, 1925, p. 597.

positif expérimental paraît influer non seulement sur la vitesse des variations, mais aussi sur leur sens (cas de l'alliage eutectique).

La détermination des concentrations d'équilibre, à laquelle nous travaillons actuellement, est rendue délicate du fait de la lenteur avec laquelle s'établit l'équilibre et aussi par la conductibilité thermique très grande des alliages.

Alliages.	Disposition du tube.	Durée du chauffage.	T.	t.	Sn pour 100. Extrémité à T.	Sn pour 100. Extrémité à t.	Excès en Sn pour 100 de l'extrémité à T.
Pb = 90, Sn = 10..	Vertical	10h	900°	350°	10,10	9,81	0,29
	Horizontal	11	900	400	9,93	9,73	0,20
Pb = 36, Sn = 64 (eutectique).....	Vertical	11	900	200	64,85	63,35	1,50
	Vertical	11	900	200	64,05	62,37	1,68
	Horizontal	11	900	250	64,29	64,55	—0,26
	Horizontal	11	900	200	63,25	63,73	—0,48
Pb = 10, Sn = 90..	Vertical	10.30	900	350	90,47	89,36	1,11
	Horizontal	8.30	900	350	89,70	89,40	0,30
Sn = 20, Cd = 80..	Vertical	10.30	900	300	20,38	16,40	3,98

Alliages à l'état solide. — L'expérience a été faite sur un barreau cylindrique de 7^{mm} de diamètre et 160^{mm} de longueur d'alliage Pb : 48,8 ; Tl : 51,2. Ce barreau a été chauffé à une extrémité 336 heures à 360° (dans une étuve à Hg bouillant). La décroissance de température dans l'extrémité située en dehors de l'étuve a été déterminée à l'aide d'un couple thermo-électrique. Après chauffage, l'analyse des zones dont les températures étaient 200° et 310° a été faite :

	Pb pour 100.
Région chauffée à 310°...............	48,98
Région chauffée à 200°...............	48,32

De plus, avant chauffage, une analyse de chaque extrémité du barreau était faite. On a obtenu respectivement : Pb pour 100 = 48,86 et 48,78.

La variation de teneur en Pb du fait du chauffage est donc bien établie.

Conclusions. — L'effet Ludwig-Soret se fait sentir très nettement dans les alliages liquides et solides. Il convient donc d'en tenir compte dans une discussion générale du phénomène de ségrégation en se souvenant toutefois qu'il agit lentement et que la conductibilité thermique des alliages s'oppose, en général, à l'établissement de températures très différentes dans un bain liquide.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés du harmalol et du harmol.* Note de MM. V. **Hasenfratz** et R. **Sutra**, présentée par M. Charles Moureu.

O. Fischer et Täuber (1) ont établi que la harmaline $C^{12}H^{11}(OCH^3)N^2$ et la harmine $C^{12}H^9(OCH^3)N^2$ contiennent un groupement méthoxyle; sous l'action de HCl concentré, à 140°, elles se transforment respectivement en harmalol $C^{12}H^{11}(OH)N^2$ et en harmol $C^{12}H^9(OH)N^2$. Ces corps sont insolubles dans l'eau pure et dans l'eau ammoniacale; mais ils forment avec les alcalis caustiques des combinaisons solubles, décomposables par CO^2.

I. Nous avons étudié l'action de SO^4H^2 sur le harmalol et le harmol. Avec l'eau acidulée, on obtient le sulfate de harmalol

$$[C^{12}H^{11}(OH)N^2]^2SO^4H^2,\ 2H^2O,$$

longues aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau froide (fluorescence verte), plus solubles à chaud, et le sulfate de harmol

$$[C^{12}H^9(OH)N^2]^2SO^4H^2,\ 2H^2O,$$

aiguilles incolores très peu solubles (fluorescence violette) même dans l'eau bouillante. Ces faibles solubilités distinguent ces sulfates de ceux de harmaline et de harmine qui sont très solubles.

Tout autre est l'action de SO^4H^2 concentré; le harmalol à froid, le harmol au bain-marie se dissolvent dans cet acide. Les solutions obtenues, versées dans l'eau, donnent des précipités solubles dans NH^3. Ce sont des dérivés sulfoniques : l'acide *harmalolsulfonique*

$$C^{12}H^{10}(OH)N^2SO^3H,$$

fines aiguilles jaunes, communiquant à l'eau une légère fluorescence verte; en liqueur alcaline, il manifeste une fluorescence comparable, en coloration et en intensité, à celle de la fluorescéine; l'acide *harmolsulfonique*

$$C^{12}H^8(OH)N^2SO^3H,$$

très fines aiguilles incolores (fluorescence violette).

II. L'un de nous (2) a montré que la harmaline et la harmine pouvaient former des dérivés monobromés de substitution : d'une part, la bromo-

---

(1) Fischer et Tauber, *D. ch. G.*, 18, 1885, p. 402; 22, 1889, p. 638.

(2) V. Hasenfratz, *Comptes rendus*, 154, 1912, p. 215.

harmaline; d'autre part, la bromoharmine (P. F. 275°) et l'isobromoharmine (P. F. 203°), corps isomères dont les chlorhydrates se distinguent nettement; en effet, celui de bromoharmine est très soluble dans l'eau chaude et sa solution, par refroidissement, donne une masse gélatineuse, tandis que le chlorhydrate d'isobromoharmine est très peu soluble dans l'eau bouillante et se dépose, à froid, en aiguilles incolores.

En bromant une solution acétique de harmalol et de harmol, nous avons obtenu les bromhydrates des dérivés monobromés correspondants. Le bromhydrate de bromoharmalol $C^{12}H^{10}Br(OH)N^2$, HBr (aiguilles jaunes altérables au contact de l'eau pure) se purifie par cristallisation dans l'eau chargée de HBr. Le *bromoharmalol* s'obtient en projetant le bromhydrate solide dans une solution de CO^3Na^2; après agitation, la solution filtrée abandonne lentement de longues aiguilles jaune orangé qui, recueillies et abandonnées dans un dessiccateur prennent une teinte vermillon. Le *bromoharmalol* $C^{12}H^{10}Br(OH)N^2$ s'altère lentement à l'air et rapidement au contact de l'eau pure; chauffé, il se décompose avant de fondre; il se dissout dans les lessives alcalines, et forme des sels avec les acides : bromhydrate, chlorhydrate; celui-ci donne avec $PtCl^4$ le chloroplatinate de bromoharmalol $[C^{12}H^{10}Br(OH)N^2, HCl]^2PtCl^4 + 2H^2O$, aiguilles jaunes insolubles.

La bromuration du harmol conduit à deux dérivés monobromés isomères $C^{12}H^8Br(OH)N^2$, correspondant à ceux de la harmine mentionnés ci-dessus. Leur séparation est assez laborieuse; on abandonne à la cristallisation lente la solution de leurs chlorhydrates dans l'eau additionnée de HCl. Il se dépose d'abord des aiguilles incolores, denses, rayonnant autour d'un centre; pour des raisons indiquées plus loin, nous désignerons ce premier corps sous le nom de chlorhydrate d'isobromoharmol; une nouvelle addition de HCl à l'eau mère provoque le dépôt d'aiguilles ténues, incolores, de son isomère le chlorhydrate de bromoharmol.

Le *bromoharmol* et l'*isobromoharmol* s'obtiennent en traitant par NH^3 les solutions alcooliques chaudes de leurs chlorhydrates. Ce sont des aiguilles incolores, se décomposant par la chaleur avant de fondre, insolubles dans l'eau, solubles dans les alcalis, formant des sels avec les acides. Leurs chloroplatinates (aiguilles jaunes peu solubles) ont pour formule

$$[C^{12}H^8Br(OH)N^2, HCl]^2 PtCl^4, 2H^2O.$$

III. Nous pensions obtenir plus aisément le bromoharmol et l'isobromoharmol par déméthylation de la bromoharmine et de l'isobromoharmine.

Celles-ci, chauffées en tube scellé à 140°, avec HCl concentré, se transforment en corps phénoliques, mais, contre toute prévision, donnent dans les deux cas les fines aiguilles de chlorhydrate de bromoharmol. Ce résultat trouve son explication dans l'expérience suivante : lorsqu'on chauffe, à 160°, en tube scellé 0g,5 d'isobromoharmine (P.F. 203°) avec 14cm³ d'eau et 1cm³ de HCl concentré, il n'y a pas déméthylation. Il se forme un chlorhydrate soluble dans l'eau et se prenant en masse gélatineuse par refroidissement. La base régénérée (P.F. 275°) est identique à la bromoharmine. L'expérience montre aussi que le chlorhydrate d'isobromoharmol, sous l'action de HCl, à 140°, s'isomérise également pour donner naissance au chlorhydrate de bromoharmol.

En résumé, le harmalol et le harmol peuvent former avec SO^4H^2, soit des sulfates peu solubles, soit des acides sulfoniques, corps fluorescents, notamment l'acide harmalolsulfonique qui, en solution alcaline, présente une fluorescence comparable à celle de la fluorescéine. L'action du brome conduit à des dérivés monobromés de substitution : le bromoharmalol, dans le cas du harmalol et deux isomères, le bromoharmol et l'isobromoharmol, dans le cas du harmol. Il convient de mentionner la transformation de l'isobromoharmine et de l'isobromoharmol en leurs isomères correspondants : la bromoharmine et le bromoharmol.

CHIMIE ORGANIQUE. — *La vaillantite, agent de sulfométhylation. Obtention d'un nouvel acide camphre-sulfonique actif.* Note de M. **Marcel Frèrejacque**, présentée par M. Charles Moureu.

Nous avons cherché à préparer un éther sulfonique $R.SO^3CH^3$ actif sur la lumière polarisée, en faisant réagir la vaillantite sur le camphre, pensant que l'éther formé serait moins facilement racémisable que l'acide au cours de la préparation

$$C^{10}H^{16}O + SO^3ClCH^3 = C^{10}H^{15}SO^3.CH^3 + HCl.$$

I. Des recherches préliminaires nous ont d'abord montré que la vaillantite réagit sur les carbures benzéniques pour donner directement l'éther sulfométhylique : le benzène, le toluène, le naphtalène, le chlorobenzène donnent ainsi des éthers $R.SO^3CH^3$ avec un rendement d'environ 60

pour 100, le rendement étant diminué par une réaction secondaire

$$R.SO^3CH^3 + HCl = R.SO^3H + CH^3Cl.$$

L'acide sulfonique formé peut donner naissance lui-même à une sulfone, en particulier dans le cas du benzène qui réagit plus difficilement sur la vaillantite.

II. Avec le camphre, la vaillantite réagit un peu différemment : il se fait déjà à froid un produit d'addition cristallin qui, chauffé au bain-marie, perd HCl pour donner l'éther cherché. Il est avantageux d'opérer au sein du tétrachlorure de carbone et d'isoler l'éther en utilisant sa solubilité dans la soude diluée; les acides le reprécipitent inaltéré de sa solution dans les alcalis.

Le camphre-sulfonate de méthyle obtenu (P. F. = 77°) a les propriétés habituelles des sulfo-éthers : insolubilité dans l'eau, difficulté de saponification. Il est curieux que cet éther est soluble dans la soude. Ceci est probablement dû au renforcement de l'acidité énolique par le groupement SO^3, et est à rapprocher de la solubilité des phénolsulfonates de méthyle dans CO^3Na^2. Cet éther camphre-sulfonique est bien cristallisé, très stable : on peut même le distiller dans le vide de la trompe à eau sans le racémiser.

Il se combine aux bases tertiaires, en particulier à l'urotropine pour donner les sels habituels.

III. Hydrolysé, il donne l'acide correspondant très soluble et qui est tout à fait comparable aux autres acides camphre-sulfoniques; l'étude de sels monovalents, en particulier de celui d'aniline facile à purifier par cristallisation dans $CHCl^3$, conduit à attribuer à l'acide un pouvoir rotatoire moléculaire $M_D = +194$.

On revient aisément du sel d'aniline au camphre droit par simple chauffage vers 200° (avec formation d'acide sulfanilique).

IV. La constitution des acides camphre-sulfoniques a été déterminée récemment par Wedekind, Schenk et Stüsser [1] qui, en oxydant par le permanganate alcalin, les chloro-sulfoxydes correspondant aux acides de Reychler et de Kipping et Pope, ont obtenu deux monoacides : l'acide cétopinique et l'acide isocétopinique.

En oxydant, par le même réactif, l'éther $C^{10}H^{15}O.SO^3CH^3$, nous avons obtenu uniquement l'acide camphorique habituel.

---

[1] *B. D. ch. G.*, 56, 1923, p. 633 et 1557.

Les trois acides sulfoniques connus du camphre ont alors pour formules :

$$\begin{array}{ccccc}
CH^2 & — & CH & — & CH^2 \\
| & & | & & | \\
| & CH^3 — & C & — CH^3 & | \\
| & & | & & | \\
CH^2 & — & C & — & CO \\
 & & | & & \\
 & & CH^2.SO^3H & &
\end{array}$$

Acide de Reychler.
$M_D = +51$ [1].

$$\begin{array}{ccccc}
CH^2 & — & CH & — & CH^2 \\
| & & | & & | \\
| & CH^3 — & C & — CH^2.SO^3H & | \\
| & & | & & | \\
CH^2 & — & C & — & CO \\
 & & | & & \\
 & & CH^3 & &
\end{array}$$

Acide de Kipping et Pope.
$M_D = +172$ [2].

$$\begin{array}{ccccc}
CH^2 & — & C & — & C.SO^3H \\
| & & | & & \| \\
| & CH^3 — & C & — CH^3 & \| \\
| & & | & & \| \\
CH^2 & — & C & — & C(OH) \\
 & & | & & \\
 & & CH^3 & &
\end{array}$$

Nouvel acide.
$M_D = +194$.

Bien que ce nouvel acide sulfonique ne colore pas $FeCl^3$, je pense que la solubilité de son éther dans la soude ne peut s'expliquer que par la présence d'un groupe énolique. Il n'est d'ailleurs pas invraisemblable de supposer qu'une formule énolique s'appliquerait à l'acide de Reychler (ancien acide β), puisque Lowry et Magson signalent que l'anilide de cet acide bromé est aussi soluble dans les alcalis, ce que ces auteurs expliquent au moyen d'une autre hypothèse.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des cires de fleurs : Cire de Roses. Étude de l'insaponifiable.* Note [3] de M. **H. Prophète**, présentée par M. Moureu.

Carbures. — Les carbures, séparés comme il a été dit dans une Note précédente [4], sont exempts d'alcools (indice d'acétyle nul) mais possèdent un indice d'iode de 8,6.

La cristallisation fractionnée dans le mélange alcool-benzine permet d'isoler les termes les moins fusibles. La séparation des divers carbures peut être opérée en bromant les constituants non saturés et soumettant le produit

(1) *Journ. of Chem. Soc.*, 101, 1912, p. 746.
(2) *Journ. of Chem. Soc.*, 97, 1910, p. 991.
(3) Séance du 19 juillet 1926.
(4) *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1559.

obtenu à des distillations fractionnées sous pression réduite. Les fractions isolées sont ensuite soumises à cristallisation dans le mélange 2 parties alcool 1 partie benzine. La méthode nous a permis d'isoler les composés suivants déjà signalés à l'état naturel et la plupart reproduits par synthèses :

		P. F.	P. Eb.			
		° °	°		mm	
Triacontane	$C^{30}H^{62}$	65,5–66	315	sous	30	[3,5]
Heptacosane	$C^{27}H^{56}$	59,5	280–284°	»	24	[4,5]
Hexacosane	$C^{26}H^{54}$	56	272–275	»	30	[1]
Tricosane	$C^{23}H^{48}$	48	254–255	»	30	[1,2]
Docosane	$C^{22}H^{46}$	44,5	245–248	»	30	[1,2]
Henicosane	$C^{21}H^{44}$	40,5	222–223	»	24	[1,2]
Eicosane	$C^{20}H^{42}$	36,5	220	»	30	[2]
Hexadécane	$C^{16}H^{34}$	18	168–170	»	24	[1,2]

et deux dérivés bromés d'addition fondant respectivement à 27° et 38°,5-39° et bouillant à 218°-220° et 235°-236° sous 30^{mm}.

La pureté de ces composés a été établie par la constance du point de fusion, la forme cristalline et la température d'ébullition. A l'état impur, les carbures cristallisent en aiguilles qui, au fur et à mesure que la purification s'avance, font place à des lamelles hexagonales ou losangiques. Quand le produit est pur, les aiguilles ont disparu et les lamelles apparaissent au microscope nettement séparées les unes des autres. Pour les termes les moins élevés, les hexagones ont leurs sommets légèrement arrondis.

La solubilité dans l'alcool des carbures saturés diminue lorsque le poids moléculaire augmente : c'est ainsi que les termes inférieurs sont solubles à froid et les termes élevés peu solubles à chaud. Tous se dissolvent à chaud dans le chloroforme et la benzine.

Alcools. — Indice d'iode 5,7; indice d'acétyle 141; P.F. des alcools 55°-58°; P.F. des alcools acétylés 45°-47°.

Par dissolution du mélange des alcools dans C^2H^5OH on obtient, même en présence de benzine, une solution qui par refroidissement laisse déposer une masse amorphe, difficile à filtrer et qui retient toujours des quantités

---

(1) MABERY, *Am. Chem. Journ.*, 28, 1902, p. 165, et 33, 1905, p. 251.

(2) KRAFFT, *Bull. Soc. Chim.*, 38, 1882, p. 394.

(3) SANDO, *Journ. biol. Chem.*, 56, 1923, p. 457. — GODSON, *Biochem. Journ.*, 16, 1922, p. 489. — CLEWER, *Chem. Soc.*, 101, 1912, p. 2221.

(4) POWER, *Chem. Soc.*, 97, 1910, p. 231. — BORNER et TUTIN, *Arch. d. Pharm.*, 245, 1907, p. 337. — DAMOY, *Thèse*, Paris, 1924, Faculté de Pharmacie.

(5) GARNIER, *Thèse*, Nancy, 1910. — GASCARD, *Thèse*, Paris, 1919.

notables de solvant. Une séparation par cristallisation dans C^2H^5OH, C^6H^6 ou le mélange de ces deux liquides est donc impossible. On résout la difficulté en transformant les alcools en éthers acétiques que l'on fractionne ensuite par cristallisation dans le mélange alcool-acétone (à volumes égaux).

Cette méthode nous a permis d'isoler de la cire de rose : 1° l'alcool pseudocérylique $C^{26}H^{54}O$, P. F. 77° (éther acétique, P. F. 61°,5), obtenu par M. Damoy (*loc. cit.*); 2° un alcool saturé $C^6H^{12}O$, P. F. 62° (éther acétique, P. F. 56°) déjà retiré de la cire de Carnauba ([1]); 3° un alcool saturé isomère de l'alcool cérylique $C^{27}H^{56}O$, P. F. 58°,5 (éther acétique, P. F. 42°); par oxydation chromique il donne un acide P. F. 52°,5-53°; 4° un alcool saturé de formule $C^{10}H^{20}O$, P. F. 49°,5 (éther acétique, P. F. 28°); 5° un alcool de même formule, à odeur de menthe, P. F. 43° (éther acétique liquide); 6° un alcool non saturé, P. F. 16°.

	C trouvé.	H trouvé.	I, de l'éther acétique.
Alcool pseudo-cérylique	81,5	14,2	132,7
Alcool $C^6H^{12}O$	72,3	11,8	390,8
Alcool isocérylique	81,7	14,06	128,4
Alcool $C^{10}H^{20}O$, P. F. 49°,5	77,2	12,5	285
Alcool $C^{10}H^{20}O$, P. F. 43°	76,8	12,7	284

Acides alcools. — Ces acides forment une masse solide brune, P.F. 50°-58°; indice de neutralisation, 91,2; indice d'iode, 9,95; indice d'acétyle, 226. Les sels de potasse de ces acides sont solubles dans l'eau, mais insolubles, même à chaud, dans l'eau alcoolisée.

Conclusion. — *Composition de la cire de rose rapportée à* 100^g : eau, 0,68; non gras, 0,1; acides solubles, 1,6; acides insolubles saturés, 10,6; acides insolubles non saturés, 6,4; acides alcools, 3,2; alcools, 20,2; carbures, 56,5.

Alcools : pseudocérylique, 3 pour 100; $C^6H^{12}O$, 8 pour 100; isocérylique, 6 pour 100; $C^{10}H^{20}O$ (P. F. 49°,5), 1,5 pour 100; $C^{10}H^{20}O$ (P. F. 43°), 1 pour 100; alcool non saturé, 0,4 pour 100.

Carbures saturés : triacontane, 6 pour 100; heptacosane, 15 pour 100; hexacosane, 8 pour 100; tricosane, 6 pour 100; docosane, 6 pour 100; henicosane, 2 pour 100; eicosane, 8 pour 100; hexadécane 0,5 pour 100.

Carbures non saturés : La cire retient de petites quantités de carbures non saturés que nous avons pu isoler par transformation en deux dérivés bromés fondant à 27° (3 pour 100) et à 38°,5-39° (2 pour 100).

([1]) Kessel, *Berichte*, 11, 1878, p. 2114.

BOTANIQUE. — *Première phase de l'évolution du Gamétophyte de* Fossombronia pusilla *Dum.* Note (1) de M. **Germain Chalaud**, présentée par M. Molliard.

Au cours de recherches sur le gamétophyte de *F. pusilla* Dum., j'ai été amené à considérer deux stades dans le début de son évolution : un *stade protonémique* et un *stade de première jeunesse* faisant insensiblement le passage à la plante adulte.

I. Le *stade protonémique*, première phase de l'évolution du gamétophyte, est mal connu chez les Hépatiques ; pour *F. pusilla* Dum, en particulier, il n'existe aucun travail, à ma connaissance. J'ai fait des cultures pures de cette plante sur milieu Marchal non neutralisé, dans des fioles de Roux. Je les ai comparées à des cultures pures de *F. Wondraczeki* Dum. et de *F. angulosa* Raddi faites dans les mêmes conditions par M. le professeur Nicolas ; mes conclusions, qui eussent autrement conservé une valeur purement spécifique, valent donc probablement pour le genre *Fossombronia* Raddi tout entier.

On rencontre deux sortes de filaments protonémiques ; les uns très réduits (une ou deux cellules), les autres comptant un assez grand nombre de cellules (plus de dix). Entre ces deux extrêmes il y a tous les intermédiaires. Ces deux formes de protonéma doivent se rencontrer assez généralement chez les Hépatiques si l'on s'en rapporte aux observations de Grönland et de Leitgeb. Pour une plante voisine de *Fossombronia* Raddi, pour *Blasia pusilla* L., ces auteurs ont même émis l'hypothèse que le filament protonémique se forme uniquement dans le cas où les spores sont ensemencées par groupes. C'est probablement une erreur, due à l'insuffisance de leurs moyens d'investigation. En réalité, la longueur du filament protonémique dépend uniquement de la profondeur à laquelle a été ensemencée la spore. Avec une puissante loupe binoculaire, dans un milieu semi-transparent comme l'est le milieu Marchal, on peut voir monter verticalement de la profondeur les arbuscules que forment les filaments protonémiques négativement géotropiques.

Contrairement à ce qui a lieu chez les Mousses, le cloisonnement des filaments est d'accord avec les règles de Sachs : les cloisons apparaissent perpendiculairement à l'axe de croissance. La cellule terminale fonctionne

(1) Séance du 27 septembre 1926.

comme une véritable initiale, suivant le mode comme chez certaines algues (*Sphacelaria*, *Chaetopteris*); par des cloisons transversales, elle découpe en arrière d'elle une pile de cellules qu'elle couronne constamment. Les cellules les plus anciennes meurent au fur et à mesure qu'il s'en forme de nouvelles.

Le protonéma est souvent ramifié, mais ne donne, d'après mes observations, qu'une seule tige. Il donne naissance à un massif cellulaire dans lequel se différencie l'initiale de la tige. Ce massif cellulaire se forme à la surface du milieu, soit à l'extrémité de l'une des branches du protonéma, soit sur une courte ramification. Il a pour origine le cloisonnement en tous sens de la cellule terminale du filament lui-même ou de l'une de ses ramifications. Si celle-ci est réduite à une cellule, elle se trouve, après ses cloisonnements, incorporée entièrement dans le tissu de la jeune pousse; on a ainsi faussement l'impression que le rameau est né dorsalement sur le filament. La théorie dite « des quadrants » qui prétend ramener à des règles fixes l'apparition de l'initiale dans le massif cellulaire ne correspond pas aux faits que j'ai observés : le massif cellulaire possède plus de quatre cellules, 8 à 14, dont l'une, l'initiale, n'occupe certainement pas une place fixe dans le massif.

II. La différenciation de l'initiale marque la fin du stade protonémique; celui-ci est suivi d'un deuxième stade, passé jusqu'à présent inaperçu et que j'appelle *stade de première jeunesse*. Par beaucoup de points, ce deuxième stade de la vie du végétal mérite d'être distingué aussi bien de la plante adulte que du protonéma.

Par le mode de segmentation de l'initiale, il rappelle à la fois les *Metzgeriales* primitives et la tige adulte : l'initiale se segmente sur deux faces, sans donner de feuilles, ni même de papille foliaire (*Metzgeria*, *Aneura*); mais les segments se chevauchent sur leurs faces ventrale et dorsale (*Fossombronia* adulte).

Par sa forme, il fait le passage graduel à la tige : d'abord nettement cylindrique (7 à 8 cellules en section), on le voit devenir elliptique (10 à 12 cellules); puis la convexité de sa face ventrale augmente en même temps que la face dorsale se rapproche de la ligne droite. La symétrie radiaire passe à la symétrie bilatérale. Celle-ci est acquise quand apparaissent les papilles foliaires.

Il offre deux caractères de protonéma très nets. La fixation au substratum est assurée par des rhizoïdes incolores de 4 à 5^{μ} de diamètre (ceux de la plante adulte ont de 10 à 13^{μ} et sont fortement colorés en violet) s'enfon-

çant obliquement dans le milieu; ils naissent sur les faces latérales aussi bien que sur la face ventrale; ils sont isolés au lieu d'être groupés et rappellent les rhizoïdes qui se rencontrent ordinairement sur les filaments protonémiques (*Blasia pusilla* L., diverses espèces de *Riella* Mont., *Neesiella rupestris* Schif.) ou même sur les spores elles-mêmes au stade pluricellulaire (*Pellia epiphylla* Corda).

De plus, comme les cellules anciennes du protonéma, les segments basilaires de la très jeune pousse meurent au fur et à mesure qu'il s'en forme de nouveaux au point végétatif; en sorte que cette partie de la tige est caduque comme le protonéma.

Ce stade de première jeunesse se retrouve avec des caractères sensiblement constants chez *F. Wonaraczeki* Dum. et chez *F. angulosa* Raddi; il atteint dans les trois espèces que j'ai étudiées une longueur variant de 200 à 500^{μ} si on le considère comme terminé au moment où apparaissent les premières papilles foliaires. Sa longueur dépasse donc sensiblement celle du filament protonémique.

En résumé, dans le genre *Fossombronia* Raddi et probablement dans un grand nombre d'Hépatiques, la division du gamétophyte en protonéma et plante adulte, est loin d'être aussi nette que chez les Mousses. Le protonéma, au lieu d'être un organe parfaitement individualisé, est parfois à peine ébauché ou réduit à un court filament cloisonné. Il est suivi d'un massif cellulaire, puis d'une pousse cylindrique non feuillée à caractères primitifs, passant insensiblement à la plante adulte.

PHYSIOLOGIE. — *Action des rayons X de grande longueur d'onde sur les microorganismes (cas du* B. prodigiosus). Note de M. **Jean-Jacques Trillat**, présentée par M. Roux.

1. *Objet des recherches.* — L'action des rayons X sur les microbes a été étudiée depuis longtemps par un très grand nombre d'auteurs; les résultats trouvés ont été très contradictoires et discutés. Les recherches tentées avec un appareillage moderne sont peu nombreuses (Ghilarducci, Halberstaedter, Haberland); les rayons X utilisés dans ces travaux étant à peu près uniquement des rayons durs (ampoules Coolidge fonctionnant sous 150-180 kilovolts), il m'a paru intéressant de rechercher l'action des rayons de grande longueur d'onde sur les microorganismes, en utilisant des tubes à grande puissance fonctionnant sur pompe.

2. *Dispositif expérimental.* — Le tube démontable en quartz, de Dauvillier, fonctionne avec une anticathode en chrome ($\lambda\ K_{\alpha}\ Cr = 2,23$ Å), sous 40,000 volts (tension constante) et 13 milliampères. Le microbe choisi est le *B. prodigiosus*, ensemencé sur gélose par la méthode des nuages microbiens (A. Trillat) donnant une culture superficielle très homogène.

La culture fraîche est exposée à un faisceau X délimité par la fente en plomb d'un spectrographe. On interpose une feuille mince de cellophane noire pour éviter une action possible de la lumière émise par l'ampoule, La température des préparations au niveau de l'impact du faisceau ne diffère pas de la température extérieure (19°-21°).

3. *Résultats.* — On constate une action très nette des radiations utilisées sur le développement du *B. prodigiosus*, comme le montrent les clichés ci-joints, pris environ 24 heures après l'irradiation. Tandis que le témoin présente un aspect rouge et homogène, les parties irradiées sont soit complètement stériles (1 à 2 heures) (*fig.* 1 et 4), soit parsemées de colonies raréfiées (15 à 45 minutes) (*fig.* 2, 3, 5); en moins de 15 minutes, on obtient déjà un ralentissement visible de la croissance (*fig.* 6).



On obtient ainsi de véritables clichés microbiens de la fente du spectrographe, ces clichés sont en tous points identiques à celui que fournit la plaque photographique placée derrière la boîte de Petri et impressionnée par la partie pénétrante du fond continu émis par l'anticathode.

La deuxième série de clichés (n°s 4, 5, 6), prise en éclairage oblique, montre sur les bords de la raie un accroissement de la densité des colonies :

ceci confirme bien le fait signalé déjà pour le radium, que les faibles doses, reçues par diffusion, loin de diminuer l'activité des microorganismes, semblent au contraire l'exalter.

Des prélèvements effectués sur les parties irradiées complètement transparentes et repiquées sur gélose n'ont pas cultivé, ce qui prouve que cet emplacement est resté stérile, il le reste d'ailleurs encore après 3 mois. Au contraire, pour des doses plus faibles, pour lesquelles il apparaît des colonies dans la raie, la croissance n'est que ralentie, et l'on observe un envahissement de la tache d'autant plus rapide que l'irradiation a été de plus courte durée. Enfin, après une exposition de l'ordre de 45 minutes et au-dessus, un réensemencement par nuage de la culture laisse l'image de la raie intacte.

Des essais comparatifs ont été faits en vue de déterminer une action possible du rayonnement sur la gélose seule : après irradiation de 3 heures et ensemencement, la culture s'est développée normalement. Des témoins placés dans la caisse contenant le tube, et soumis par conséquent au rayonnement pénétrant provenant du fond continu capable de traverser le quartz, n'ont également montré aucun arrêt ou ralentissement, même après des expositions de plusieurs heures à 30^{cm} de l'anticathode. Il s'agit donc bien d'une action due surtout aux rayons de grande longueur d'onde utilisés, ce qui confirme la remarque faite par Halberstaedter au sujet de l'action des rayons pénétrants issus d'une ampoule Coolidge : si les rayons X ont à traverser le verre du couvercle, l'action retardatrice ne se manifeste plus que très faiblement à la suite de cette filtration absorbant les rayons de grande longueur d'onde. J'ai d'ailleurs vérifié ce fait en exposant durant 2 heures une culture fraîche de *B. prodigiosus*, au rayonnement pénétrant direct d'une ampoule Coolidge fonctionnant sous 80 kilovolts avec 3 milliampères, le faisceau étant limité ici encore par la fente en plomb du spectrographe. La dose reçue étant sensiblement équivalente à celle qui correspond à 1 heure pour le tube à anticathode Cr, on constate pour ce dernier un développement totalement arrêté, tandis qu'il n'est que faiblement retardé dans le cas du rayonnement pénétrant.

4. *Conclusion.* — Ces recherches indiquent l'influence bactéricide des rayons X primaires de grande longueur d'onde; elles ne constituent qu'une première étape dans l'étude du rayonnement secondaire sur les microbes que nous nous proposons d'étudier.

PHARMACODYNAMIE. — *Sur une nouvelle classe d'hypnotiques : les dialcoylphénylacétamides.* Note [1] de MM. **Auguste Lumière** et **Félix Perrin**, présentée par M. A. Desgrez.

En étudiant les relations qui existent entre les fonctions chimiques des substances organiques et leurs propriétés pharmacodynamiques, nous avons été conduits à supposer que les corps de la forme

$$C^6H^5 - \underset{R_1 \quad R_2}{\overset{}{C}} - CONH^2$$

pourraient sans doute constituer des médicaments hypnotiques, grâce à la présence, dans la molécule, d'un carbone tétrasubstitué, d'un groupement amidique et de deux radicaux alcoylés R_1 et R_2.

Un certain nombre de composés appartenant à cette série ont été obtenus à partir du cyanure de benzyle dont la dialcoylation a été réalisée, en deux temps, au moyen de l'amidure de sodium, suivant les procédés préconisés par Bodroux et Taboury [2], Haller et Bauer [3] et J. Blondeau [4].

Les nitriles dialcoylés préparés par ces auteurs fournissent par hydratation les amides correspondantes.

Nous n'avons pas soumis à l'expérimentation physiologique les dérivés diméthylés et méthyléthylés de la phénylacétamide parce que le radical méthyl ne confère point la propriété hypnotique aux composés renfermant cette fonction.

Dans les autres classes d'hypnotiques déjà connus, telles que les sulfones, les malonylurées, les homophtalimides [5] les hydantoïnes [6], les dérivés méthylés sont toujours, en effet, inefficaces. Il faut augmenter la condensation en carbone des groupes alcoyl pour voir apparaître l'activité thérapeutique.

C'est pour cela que nos essais ont porté tout d'abord sur la diéthylphénylacétamide.

---

(1) Séance du 4 octobre 1926.

(2) Bodroux et Taboury, *Comptes rendus*, 150, 1910, p. 131.

(3) Haller et Bauer, *Ann. de Chim.*, 9, 1918, p. 5.

(4) J. Blondeau, *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 1424.

(5) A. Lumière et F. Perrin, *Sur une nouvelle classe d'hynoptiques, les homophtalimides* (*Comptes rendus*, 171, 1920, p. 637).

(6) A. Lumière et F. Perrin, *A propos des fonctions chimiques des hypnotiques* (*Bulletin de la Société chimique*, 35, 1924, p. 1022).

Conformément à nos prévisions, cette substance, administrée à des chiens, s'est montrée nettement hypnotique, mais les doses auxquelles il convient de recourir pour obtenir un sommeil prolongé sont trop voisines de la dose toxique pour que l'on puisse songer à employer pratiquement ce produit chez l'homme, d'autant que son utilisation, même prudente, peut être suivie de quelques malaises.

Nous nous sommes adressés ensuite aux homologues supérieurs et, à cet effet, nous avons réussi à préparer les composés nouveaux suivants : la dipropylphénylacétamide (point de fusion 95°)

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - C - CO - NH^2 \\ CH^3 - CH^2 - CH^2 \diagup \; \diagdown CH^2 - CH^2 - CH^3 \end{array}$$

la propylallylphénylacétamide (point de fusion 55°)

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - C - CO - NH^2 \\ CH^2 = CH - CH^2 \diagup \; \diagdown CH^2 - CH^2 - CH^3 \end{array}$$

et la diallylphénylacétamide (point de fusion 75°)

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - C - CO - NH^2 \\ CH^2 = CH - CH^2 \diagup \; \diagdown CH^2 - CH = CH^3 \end{array}$$

Le dosage de l'azote dans ce dernier composé a confirmé sa constitution

	Calculé.	Trouvé.
N pour 100................	6,51	6,76

Ces substances sont douées d'un pouvoir hypnotique notablement plus grand que celui du dérivé diéthylé. La toxicité de ces corps varie, pour le chien, de $0^{cg},05$ à $0^{cg},10$ par kilogramme d'animal.

A la dose de $0^{cg},25$ chez l'homme, le dérivé diallylique paraît donner des résultats comparables à ceux que fournissent les hypnotiques habituellement employés en thérapeutique, mais son action se manifeste tardivement, vraisemblablement en raison de sa faible solubilité.

Il résulte de ces recherches que les dialcoylphénylacétamides jouissent bien de propriétés hypnotiques, conformément aux considérations théoriques qui nous avaient engagés à expérimenter leurs effets ; il convient toutefois de formuler quelques réserves, en ce qui regarde leur emploi, étant donné que le rapport de la dose efficace à la dose toxique est un peu trop élevé, que certaines de ces amides ne sont pas dépourvues d'action secondaire défavorable et que leur action est tardive.

Ces inconvénients paraissent liés, dans une certaine mesure, à la présence d'un noyau aromatique dans la molécule, ce qui confirme encore les faits observés généralement dans le cas des autres classes d'hypnotiques.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Bilans et rapports phosphorés des tissus*. Note de MM. **Javillier** et **H. Allaire**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons établi la *notion de l'existence d'un indice de phosphore nucléique des tissus* et fourni des données sur les valeurs de cet indice ([1]). Les indices de phosphore nucléique ne sont pas seulement intéressants en eux-mêmes, mais encore par les rapports qu'ils permettent d'établir. C'est ainsi que *les rapports* $\frac{\text{P nucléique}}{\text{P total}}$ *et* $\frac{\text{P nucléique}}{\text{P lipidique}}$ *fournissent pour les différents tissus, des indices qui ne sont pas moins caractéristiques que les chiffres absolus.*

Ces rapports présentent, *pour chaque tissu*, une suffisante constance pour apporter une illustration nouvelle à la notion des équilibres chimiques cellulaires mise en lumière par A. Mayer et G. Schaeffer.

Dans l'exemple ci-après, le rapport $\frac{\text{P nucléique}}{\text{P total}}$ vaut de 0,01 (moelle épinière) à 0,58 (thymus). Entre ces extrêmes, s'étagent des valeurs très différentes; quelques-unes cependant se serrent de près (foie et poumon; pancréas et rate).

Le rapport $\frac{\text{P nucléique}}{\text{P lipidique}}$ vaut de 0,01 (moelle épinière) à 3,09 (thymus). Ce rapport dont les valeurs s'étagent entre de si lointaines limites, exprime l'équilibre, particulier à chaque organe, entre ses composants phosphorés le plus hautement différenciés.

Les données analytiques recueillies pour le calcul de ces rapports permettent d'en calculer d'autres, en particulier les suivants :

$$\frac{\text{P lipidique}}{\text{P total}} \quad \text{et} \quad \frac{\text{P total} - (\text{P nucléique} + \text{P lipidique})}{\text{P total}}.$$

La différence P total — (P nucl. + P lipid.) représente, pour une part prépondérante, le phosphore des phosphates minéraux et aussi le phosphore organique engagé dans des molécules moins compliquées que lipides ou protéides. Dans l'exemple cité, le rapport $\frac{\text{P lipid.}}{\text{P total}}$ vaut de 0,18 (thymus)

([1]) *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 162, et *Bull. Soc. Chimie biologique*, un Mémoire en cours d'impression.

à 0,90 (moelle) et le rapport $\frac{\text{P min.} + \text{P ind.}}{\text{P total}}$ de 0,08 (moelle) à 0,65 (muscle).

Répartition du phosphore dans les organes d'un cheval de 18 mois.

	P total.	P lipidique	P nucléique	P. min. et ind.
		pour 100g de tissu frais.		
	mg	mg	mg	mg
Thymus	426	86,4	249	96,6
Pancréas	385,5	156,2	141,5	87,8
Rate	262,9	84,6	92,3	86
Foie	287,2	145,8	55,6	85,8
Poumon	192,6	100,8	37,2	54,6
Thyroïde	116	39,5	36,9	39,6
Rein	221,3	102,8	33,6	84,9
Cœur	210,4	105,2	12,8	92,4
Cerveau	256,2	203,4	12,3	40,5
Muscle	216,3	68,6	6,1	141,6
Moelle épinière	555,5	502	6,1	47,4

Rapports phosphorés dans les organes.

	$\frac{\text{P lipid.} \times 100}{\text{P total}}$.	$\frac{\text{P nucl.} \times 100}{\text{P total}}$.	$\frac{\text{P min. et ind.} \times 100}{\text{P total}}$.	$\frac{\text{P nucl.} \times 100}{\text{P total}}$.
	mg	mg	mg	mg
Thymus	18,87	58,45	22,68	309,7
Pancréas	40,51	36,70	22,79	90,5
Rate	32,18	35,10	32,72	109,1
Foie	50,76	19,35	29,89	38,1
Poumon	52,33	19,31	28,36	36,9
Thyroïde	34,05	31,81	34,14	93,4
Rein	46,45	15,18	38,37	32,6
Cœur	50	6,08	43,98	12,1
Cerveau	79,39	4,80	15,81	6
Muscle	31,71	2,82	65,47	8,8
Moelle épinière	90,36	1,09	8,55	1,2

On remarquera que les valeurs du rapport $\frac{\text{P lipid.}}{\text{P total}}$ varient entre elles de 1 à 5, celles du rapport $\frac{\text{P min.} + \text{P ind.}}{\text{P total}}$ de 1 à 8; celles, plus espacées, du rapport $\frac{\text{P nucl.}}{\text{P total}}$ de 1 à 58; celles, plus espacées encore, du rapport $\frac{\text{P nucl.}}{\text{P lipid.}}$ de 1 à 309. Il sera intéressant de savoir ce que deviennent bilans et rapports phosphorés dans diverses circonstances physiologiques.

La séance est levée à $15^{h}40^{m}$.

E. P.